



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 18/08  
C 08 G 18/83  
C 08 J 5/22  
B 01 J 41/12

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	DD C 08 G / 329 040 2	(22)	30.05.89	(44)	14.11.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Behrendt, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hunger, Hans-Dieter, Dr. rer. nat., DD
(73)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Molekularbiologie, Berlin, 1115, DD
(74)	siehe (73)

---

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen Anionenaustauschern

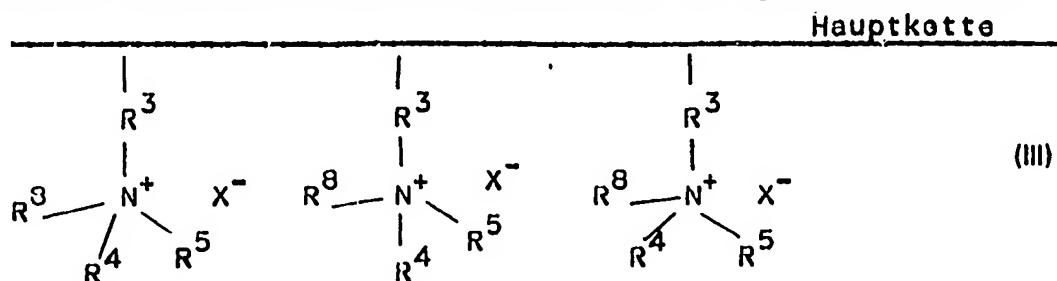
---

(55) Anionenaustauscher, neue; Polyurethan-Anionenaustauscher; Molekularbiologie; Bindungskapazität; Bindungsstabilität; Festigkeit, mechanische

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Anionenaustauschern, die in der Molekularbiologie, in der Gentechnik, Biotechnologie und Phytopathologie angewendet werden können. Die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher auf Polyurethanbasis weisen eine hohe Bindungskapazität ( $\sim 400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) und eine hohe Bindungsstabilität zu DNS-Fragmenten auf, ohne daß eine Verminderung der mechanischen Festigkeit der Polyurethan-Formkörper zu verzeichnen ist.

## Patentansprüche:

## 1. Verfahren zur Herstellung von neuen Anionenaustauschern der allgemeinen Struktur (III)



in der

$R^3$  eine Alkylengruppe mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Arylengruppe, eine Alkylarylen- oder Arylalkylengruppe oder eine Alkyl-R<sup>6</sup>-alkylen-Gruppierung,

$R^4$  und  $R^5$  gleiche oder verschiedene Alkylgruppen oder

$R^3 - N \begin{array}{l} \nearrow R^4 \\ \searrow R^5 \end{array}$  zusammen eine gesättigte oder teilweise ungesättigte alkylenheterozyklische

Gruppe mit 1 bis 2 zusätzlichen Heteroatomen, die O, S oder NR<sup>6</sup> sein können,

$R^6$  eine Arylen-, Oxo-, Thio-, >NR<sup>6</sup>- oder eine gesättigte heterozyklische Gruppierung,

$R^8$  ein Alkylrest und

X ein Halogenatom oder eine Hydroxylgruppe bedeuten,

aus Diisocyanaten, Polyhydroxylverbindungen und Kettenverlängerern, gekennzeichnet dadurch, daß man aus mindestens einem Polyetherdiol und mindestens einem Diisocyanat ein Vorpolymerisat herstellt, 1 bis 95 Mol-% der im Vorpolymerisat vorhandenen Isocyanatgruppen mit einem oder mehreren Kettenverlängerern, gegebenenfalls in Lösung, umsetzt, den verbleibenden Anteil von 99 bis 5 Mol-% der Isocyanatgruppen mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



in der  $R^1$  und  $R^2$  gleiche oder unterschiedliche Hydroxylalkyl- oder Aminoalkylgruppen, bei denen der Alkylrest gegebenenfalls durch Halogene substituiert sein kann, bedeuten und  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  wie oben in Formel (III) definiert sind, und/oder mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)



in der  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  wie in Formel I definiert sind und  $R^7$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe darstellt, umsetzt, anschließend die erhaltenen Polyurethane oder Polyurethan-Polyharnstoffe, gegebenenfalls nach Einarbeitung von Verstärkungsmaterialien und/oder Zusatzstoffen, in üblicher Weise formt und danach mit einem Quarternisierungsmittel umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Anionenaustauscher zu Flächegebilden, vorzugsweise zu Filmen oder Membranen, geformt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der allgemeinen Formel (I)  $R^1$  und  $R^2$  Hydroxylalkylgruppen,  $R^3$  eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe und  $R^4$  und  $R^5$  Methyl- oder Ethylgruppen sind.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß in der allgemeinen Formel (I)  $R^1$  und  $R^2$  Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylgruppen,  $R^3$  eine Ethylen- oder Propylengruppe und  $R^4$  und  $R^5$  Methylgruppen sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Quarternisierungsmittel Methylidid eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß durch Einarbeitung von Verstärkungsmaterialien, vorzugsweise aus Cellulose oder Cellulosederivaten, Anionenaustauscher-Verbunde hergestellt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet dadurch, daß als Verstärkungsmaterialien aus Cellulose oder Cellulosederivaten Papiere oder Filme eingearbeitet werden.
8. Anionenaustauscher-Verbunde, gekennzeichnet dadurch, daß sie bestehen aus
  - a) 10-90 Gew.-% eines Verstärkungsmaterials und
  - b) 90-10 Gew.-% eines Anionenaustauschers der allgemeinen Struktur (III), wobei sich a) und b) zu jeweils 100 Gew.-% ergänzen.
9. Anionenaustauscher-Verbunde nach Anspruch 8, gekennzeichnet dadurch, daß sie bestehen aus
  - a) 70-50 Gew.-% eines Verstärkungsmaterials aus Cellulose und
  - b) 30-50 Gew.-% eines Anionenaustauschers der allgemeinen Struktur (III), wobei sich a) und b) zu jeweils 100 Gew.-% ergänzen.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Anionenaustauschern auf Polyurethan-Basis, die in der Molekularbiologie, in der Gentechnik, Biotechnologie und Phytopathologie angewendet werden können.

#### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von Polyurethan-Membranen aus Lösungen ist bekannt, siehe z. B. DE-AS 29 18 027 oder DE-OS 33 41 847. Ebenfalls bekannt ist die Herstellung von Polyurethanen mit tertiären oder quarternisierten Stickstoffatomen in der Hauptkette, z. B. DE 31 52 879, Y. Imanishi, Makromol. Chem., Suppl. 12, 83-104 (1985) und M. Ruthowska, J. Appl. Polym. Sci. 31, 1469-1482 (1986). Darüber hinaus sind Polyurethan-Membranen mit Stützgewebe zur Herstellung von Filtermaterial bekannt, siehe z. B. DE-PS 24 60 835. Allen Produkten ist gemeinsam, daß die zum Ionenaustausch aktive Gruppe ein tertiäres oder quarternisiertes Stickstoffatom ist, das sich in der Polymerhauptkette befindet.

Weiterhin sind Polyurethane bekannt geworden (DE-OS 14 95 830), die unter Verwendung von einbaufähigen N,N-Bis-(hydroxyalkyl)aminalkyl-N,N'-dialkylaminen als Katalysatoren hergestellt werden. Aus diesen Polyurethanen werden in erster Linie Elastomere hergestellt.

Bei der Untersuchung von Polyurethan-Membranen mit quarternisierbaren Stickstoffatomen in der Hauptkette in molekularbiologischen Nachweisverfahren wurde festgestellt, daß die Bindungsfestigkeit zu den Biomolekülen nicht ausreichend ist. Es besteht ein Bedarf an Produkten mit einer erhöhten Bindungsstabilität zwischen Ankergruppe im Polymeren und Biomolekül.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue Polyurethan-Anionenaustauscher mit höherer Bindungsstabilität zu Biomolekülen, insbesondere zur Anwendung in Transfer-Verfahren, herzustellen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Polyurethan-Anionenaustauscher mit stark basischen, quartären Stickstoffatomen herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in die Polymerkette Verbindungen mit tertiären, quarternisierbaren Stickstoffatomen in der Seitenkette eingebaut und diese in einem nachfolgenden Schritt quarternisiert werden. Überraschend wurde gefunden, daß an Polyurethane, die Seitenketten mit quartären Stickstoffatomen aufweisen, Biomoleküle stabil gebunden werden können.

Die einbaufähigen Verbindungen weisen die folgende allgemeine Formel (I) auf:

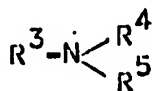


worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche oder unterschiedliche Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylgruppen, bei denen der Alkylrest gegebenenfalls durch Halogene substituiert sein kann,

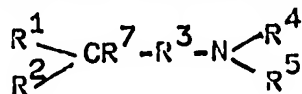
R<sup>3</sup> eine Alkylengruppe mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Arylengruppe, eine Alkylarylen- oder Aralkylengruppe oder eine alkylen-R<sup>6</sup>-alkylen-Gruppierung, in der R<sup>6</sup> eine Arylen-, Oxo-, Thio-, -NR<sup>5</sup>- oder eine gesättigte heterocyclische Gruppierung,

**R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleiche oder verschiedene Alkylgruppen oder**



**zusammen eine gesättigte oder teilweise ungesättigte alkylheterocyclische Gruppe mit 1 bis 2**

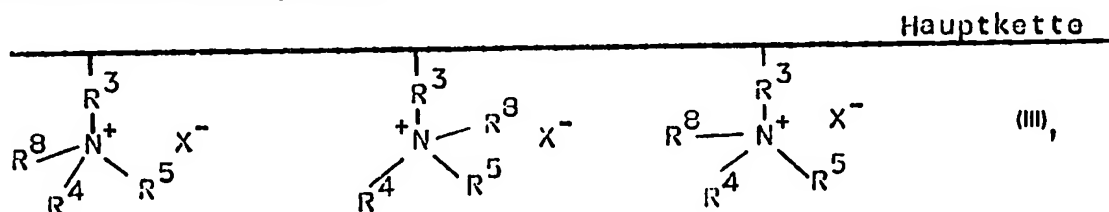
zusätzlichen Heteroatomen, die O, S oder NR<sup>6</sup> sein können, darstellen. Bevorzugt werden Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Hydroxyalkylgruppen, R<sup>3</sup> eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Methyl- oder Ethylgruppen darstellen. Besonders geeignet sind Verbindungen der Formel (I), in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylgruppen, R<sup>3</sup> eine Ethylen- oder Propylengruppe und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Methylgruppen sind. Weiterhin können Verbindungen eingebaut werden, die die folgende allgemeine Formel (II) aufweisen:



(11)

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die Bedeutung wie in Formel (I) aufweisen und R<sup>7</sup> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe bedeutet.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane oder Polyurethan-Polyharnstoffe werden aus Diisocyanaten, isocyanatgruppenhaltigen Vorpolymerisaten, Polyether- und/oder Polyesteralkoholen, Kettenverlängerern und mindestens einer Verbindung der Formel (I) und (II) gegebenfalls in Gegenwart von Lösungs- und/oder Verdünnungsmitteln, Katalysatoren, Füllstoffen und/oder anderen Zusatzstoffen hergestellt. Dadurch werden Polymere erhalten, die folgende Struktur (III) nach der Quartärnierung aufweisen:



worin  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  wie in Formel (I) definiert sind,  $R^6$  einen Alkylrest und X ein Halogenatom oder eine Hydroxylgruppe darstellen. Diese Polyurethane sind neuartige Verbindungen.

Das Verhältnis von Diisocyanat zu Polyether- oder Polyesteralkohol liegt üblicherweise zwischen NCO:OH wie 2:1 und 20:1. Das Verhältnis von Kettenverlängerer zu einer Verbindung der Formel (I) und/oder (II) liegt im allgemeinen zwischen (bezogen auf die Äquivalente an funktionellen Gruppen) 1:100 bis 20:1. Bevorzugt wird ein Verhältnis von 1:1 bis 4:1.

Als Diisocyanate können aromatische, aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische verwendet werden, z. B.

4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Toluylendiisocyanat-2,4 oder -2,6 oder Gemische davon, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethyldiisocyanat, Xylylendiisocyanat usw.

Als Polyhydroxylverbindungen können Polyetheralkohole aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit unterschiedlichen Diolen einschließlich Wasser als Starter verwendet werden. Außerdem können Polytetramethylenoxide, Dihydroxypolybutadiene, Polycaprolactone oder Polyesteralkohole aus Dicarbonsäuren und Diolen, z.B. Adipinsäure und Butandiol-1,4 und/oder Ethylenglykol, eingesetzt werden.

Kettenverlängerer können Diole, Wasser, Diamine oder Hydrazin sein. Als Diole kommen Ethylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Hydrochinon bis-(2-hydroxyethyl)ether usw. in Frage. Als Diamin wird hauptsächlich Ethylendiamin verwendet.

Die Umsetzung kann im 1-Stufen-Verfahren oder in mehreren Stufen in Masse oder in Lösung erfolgen. Bevorzugt wird die Umsetzung nach einem Zwei- oder Drei-Stufen-Verfahren in Anwesenheit von Lösungsmitteln. Danach wird in einer ersten Stufe ein Vorpolymerisat aus einem oder mehreren Diisocyanaten und einem oder mehreren Polyetherdiolen im Molverhältnis OH:NCO wie 1:2 bis 1:20, vorzugsweise 1:2,5 bis 1:8, hergestellt. Die Herstellung solcher Vorpolymerisate ist dem Fachmann bekannt. In einer zweiten Stufe erfolgt, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungs- und/oder Verdünnungsmittels, die Kettenverlängerung entweder mit einem Gemisch aus bekannten Kettenverlängern und einer Verbindung der Formel (I) und/oder (II) oder mit diesen in Einzelschritten. Im allgemeinen werden zunächst zwischen 1 und 95 Mol-% der noch vorhandenen Isocyanatgruppen im Vorpolymerisat mit einem Kettenverlängerer, vorzugsweise Butandiol-1,4, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, z. B. Dimethylformamid, umgesetzt und eine Lösung mit noch freien Isocyanatgruppen hergestellt. In einer dritten Stufe werden dann die noch verbleibenden Isocyanatgruppen, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel, mit einer Verbindung der Formel (I) und/oder (II) umgesetzt.

Als Lösungsmittel können außer Dimethylformamid Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther, N-Methylpyrrolidon, Dichlorethan, Cyclohexanon und andere verwendet werden. Dimethylformamid wird bevorzugt. Die erhaltenen Polyurethane oder Polyurethan-Polyharnstoffe werden, gegebenenfalls nach Einarbeitung von Verstärkungsmaterialien und/oder Zusatzstoffen, in üblicher Weise geformt und danach mit einem Quarternisierungsmittel umgesetzt. Durch Einarbeitung von Verstärkungsmaterialien werden Anionenaustauscher-Verbindungen hergestellt, die zu

a) 10–90 Gew.-% aus einem Verstärkungsmaterial, vorzugsweise zu 70–50 Gew.-% aus Cellulose, und zu

b) 90–10 Gew.-% aus einem Anionenaustauscher der allgemeinen Struktur (III), vorzugsweise zu 30–50 Gew.-%, bestehen, wobei sich

a) und b) jeweils zu 100% ergänzen.

Die Verstärkungsmaterialien aus Cellulose oder Cellulosederivaten werden vorzugsweise als Vliese oder Papiere eingesetzt. Die Herstellung der Anionenaustauscher erfolgt, gegebenenfalls unter Einarbeitung von Zusatzstoffen, Verstärkungsmaterialien, die Eigenschaften modifizierender Stoffe und/oder anderer Polymerer, durch Abdampfen des Lösungsmittels, durch Koagulieren von Lösungen oder durch Aushärtung von Reaktionsgemischen unter Formgebung, durch Füllen in Nichtlösungsmitteln. Das jeweilige anzuwendende Verfahren ist von der gewünschten Form des Anionenaustauschers abhängig. Zur Herstellung von Membranen wird man im allgemeinen ein Koagulationsverfahren anwenden und Wasser als Nichtlösungsmittel benutzen. Zur Herstellung von Granulaten wird am besten ein Fällungsverfahren verwendet. In jedem Falle ist es möglich, Zusätze einzuarbeiten. Solche Zusätze sind z. B. Kieselgele (Aerosil), Bariumsulfat, Cellulosepulver, Cellulosefasern, Vliese, Gewebe, Papier, Fäden usw. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, Anionenaustauscher-Verbunde dadurch herzustellen, daß eine Lösung des erfindungsgemäßen Polymeren als eine Schicht auf einen Träger ausgebracht, ein Cellulose-Vlies darauf geschichtet und mit der Lösung durchtränkt und dieses Zwischenprodukt dann in einem Nichtlösungsmittel koagulierte wird. Es werden auf diesem Wege besonders formstabile Flächenträger hergestellt. Weiterhin ist ein Direktbeschichtungsverfahren möglich.

Die Quarternisierung der tertiären Aminogruppen an den Seitenketten erfolgt am günstigsten an den fertigen Anionenaustauschern, kann aber auch an den Lösungen oder Zwischenstufen erfolgen. Die Quarternisierung erfolgt am besten in einem organischen Lösungsmittel oder -gemisch, gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser. Als Lösungsmittel sind insbesondere Acetonitril und Methanol geeignet, es können aber auch andere verwendet werden. Als Quarternisierungsmittel werden Methyljodid, Dimethylsulfat und Ethylenoxid bevorzugt, andere sind jedoch ebenfalls möglich, z. B. Ethylbromid, 1,3-Dibrompropan, Benzylbromid usw. Am meisten bevorzugt wird eine Quarternisierung in einem Gemisch aus 10 bis 70 Gew.-% Methyljodid und 90 bis 30 Gew.-% Acetonitril, das bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten kann. Überraschend wurden auf diesem Wege Anionenaustauscher hergestellt, die zu DNS-Fragmenten bei hoher Bindungskapazität ( $\sim 400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) eine hohe Bindungsstabilität bei Erhalt der mechanischen Festigkeit der Polyurethan-Formkörper aufweisen. Nach dem bekannten Stand der Technik wäre eine beträchtliche Verminderung der Festigkeit schon bei wesentlich niedrigeren Bindungskapazitäten zu erwarten. Die erfindungsgemäßen Produkte sind zum Einsatz in molekularbiologischen Nachweis- und Trennverfahren, insbesondere in Transfer-Verfahren, geeignet.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

##### a) Herstellung von N,N-Dimethyl-N',N'-bis(hydroxyethyl)propan-1,3-diamin

In ein Reaktionsgefäß werden 57,7 g N,N-Dimethylaminopropylamin und 80 g Wasser gegeben. Anschließend werden bei 37 bis 57°C innerhalb von 2 Stunden 48 g Ethylenoxid zugegeben. Danach wird noch zwei Stunden bei 100°C am Rückfluß unter Rühren erwärmt. Das Wasser wird bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum schnell destilliert, Siedepunkt der Hauptfraktion bei 0,2 mm 120–126°C. Die Struktur wurde durch Massenspektrum bestätigt.

##### b) Herstellung des Vorpolymerisates

300 g 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat werden auf 60°C erwärmt, 0,1 g Benzoylchlorid zugesetzt und unter Rühren und Stickstoff 120,2 g Polyethylenglykol 600 derart zugegeben, daß die Temperatur 75°C nicht übersteigt. Anschließend wird noch 2 Stunden bei 75–80°C gerührt.

##### c) Herstellung der Polyurethan-Lösung

In ein Reaktionsgefäß werden 61 g des Vorpolymerisates gegeben und unter Rühren und Stickstoff-Atmosphäre auf 50°C erwärmt. Anschließend werden 0,05 g Benzoylchlorid und danach 9,9 g Butandiol-1,4 zugegeben. Sobald die Temperatur des Reaktionsgemisches 80°C erreicht hat, wird mit 80 g Dimethylformamid verdünnt. Danach wird 30 Minuten bei 80°C gerührt. Anschließend werden 9,8 g des unter a) hergestellten Diamins und unmittelbar danach weitere 80 g Dimethylformamid zugegeben. Die Lösung wird bei 80°C gehalten, nach 10 Minuten weitere 80 g Dimethylformamid hinzugefügt und schließlich noch 2 Stunden bei 80°C gerührt. Es werden noch 160 g Dimethylformamid hinzugegeben und unter Rühren auf Zimmertemperatur abgekühlt.

##### d) Herstellung einer Membran

20 g der unter c) hergestellten Lösung werden mit 0,3 g Aerosil und 5,0 g Bariumsulfat intensiv verrührt und danach entgast. Die so erhaltene Suspension wird mittels eines Rakels auf Glasplatten mit einer Stärke von 0,6 mm ausgestrichen. Anschließend wird in entionisiertem Wasser koaguliert. Nach dem Koagulieren werden die Membranen 6 × 1 Stunde in entionisiertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

##### e) Quarternisierung der Membran

In eine Glasschale wird eine Membran von 10 cm × 10 cm gelegt und mit 50 ml eines 1:1-Gemisches aus Acetonitril und Methyljodid überschichtet. Anschließend wird unter Luftabschluß eine Stunde bei Zimmertemperatur leicht geschüttelt. Danach wird die Membran aus der Lösung entnommen, kurz an der Luft getrocknet, 2 × mit je 100 ml Methanol und danach 6 × mit je 100 ml entionisiertem Wasser gewaschen und wieder an der Luft getrocknet.

DNS-Bindungskapazität:  $420 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Vergleich der Bindungskapazität und -stabilität von erfindungsgemäßen und Vergleichsprodukten:

Tabelle

Produkt	Bindungs- kapazität ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Waschung 20 °C 20 Std. In bidest. Wasser	Waschung 1 h bei 65 °C In bidest. Wasser	Waschung 16 h bei 65 °C in 3 x SSC	Waschung 24 h bei 65 °C in 10 x SSC
Nylon- Membran (Handels- produkt)	200	190	140	100	80
Polyurethan- Membran mit quertärem N in der Haupt- kette (herge- stellt analog 1 a-e mit N-Methyldiethanol- amin als Ketten- verlängerer	400	360	90	80	40
Produkt von Beispiel 1 e	420	420	410	380	350

**f) Herstellung eines Anionenaustauscherfilms**

20g der unter c) hergestellten Lösung werden mit 0,2g Aerosil verrührt, entgast und mittels eines Rakels zu 0,4-mm-Filmen ausgezogen. Diese Filme werden bei 100°C getrocknet (über Nacht). Anschließend werden sie von den Glasplatten abgelöst, gewaschen wie unter d) und getrocknet. Die getrockneten Filme werden wie unter e) quarternisiert.

**g) Herstellung von Anionenaustauschergranulat**

500ml entionisiertes Wasser werden in einem Becherglas schnell gerührt. Bei Zimmertemperatur werden langsam 40 ml der unter c) hergestellten Lösung eingetropft. Nach 30 Minuten Rühren wird absetzen gelassen, das Wasser vorsichtig abgegossen, mit 500ml entionisiertem Wasser 10 Minuten gerührt und dieser Vorgang noch 5mal wiederholt. Nach dem Waschen wird über einen Büchner-Trichter abgesaugt und mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Danach wird an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen wird das Granulat in 100ml eines 1:1-Gemisches aus Acetonitril und Methyljodid gegeben und 2 Stunden darin gerührt. Danach wird wieder abgesaugt, 2x mit 200ml Methanol und danach 10x mit je 200ml Wasser aufgeschlämmt und abgesaugt. Das Produkt wird feucht gelagert.

**h) Herstellung eines Anionenaustauscher-Verbundes**

20g der unter c) hergestellten Polyurethanlösung werden mittels eines Rakels zu Filmen von 0,4mm Stärke auf einer Glasplatte ausgestrichen. Auf diese Filme wird Filterpapier gelegt und leicht angedrückt. Nachdem das Papier vollständig durchtränkt ist, wird der Verbund in entionisiertem Wasser oaguliert. Anschließend wird 6mal in entionisiertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Verbund wird quarternisiert, wie es unter e) beschrieben worden ist.

**Beispiel 2****a) Herstellung von N,N-Dimethyl-N',N'-bis(2-hydroxypropyl-)propan-1,3-diamin**

In einem Reaktionsgefäß mit Intensivkühler und Stickstoffeinleitung werden 102g N,N-Dimethylaminopropylamin und 116g Propylenoxid langsam unter Rühren auf 40°C erwärmt. Sobald die Reaktion angesprungen ist, wird gegebenenfalls durch äußere Kühlung die Temperatur auf 55°C gehalten. Nachdem die erste Reaktion abgeklungen ist, werden 5ml Propylenoxid zugegeben und unter Rühren langsam weiter erwärmt, bis die Temperatur 90°C beträgt und kein Sieden mehr feststellbar ist. Anschließend wird ohne Kolonne schnell im Vakuum destilliert, kp (0,2 Torr) 110–114°C. Die Struktur wurde durch MS bestätigt.

**b) Herstellung des Vorpolymerisates analog Beispiel 1 b****c) Herstellung der Polyurethanlösung analog Beispiel 1 c****d) Herstellung einer Membran**

Es wird im wesentlichen wie in Beispiel 1 d verfahren. Jedoch wird die Menge an Aerosil auf 0,5g erhöht. Die Menge an Bariumsulfat beträgt 7,2g.

**e) Quarternisierung**

Außer der in Beispiel 1 e verwendeten Methode zur Quarternisierung wird folgende Variante angewendet:

ee) In eine Glasschale wird ein Gemisch aus 55g 1-Brompropan und 45ml Methanol gegeben. In dieses Gemisch wird eine Membran von Beispiel 2 d von 10cm x 10cm Größe gelegt und unter Luftabschluß bei Zimmertemperatur 3 Stunden geschüttelt. Danach wird wie in Beispiel 1 e weiterbehandelt. In einer weiteren Variante wird anstelle des Methyljodids oder 1-Brompropan Bromethan verwendet.

**f) Herstellung eines Anionenaustauscherfilms analog Beispiel 1 f****g) Herstellung von Anionenaustauschergranulat analog Beispiel 1 g****h) Herstellung eines Anionenaustauscherverbundes analog Beispiel 1 h.**